

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液重合により得られたゴム成分100重量部に対し、シリカ5～100重量部、シリカ重量に対して2～20重量%のシランカップリング剤およびシリカ重量に対して2～20重量%の水を配合して混練りすることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【請求項2】 溶液重合により得られたゴム成分100重量部に対し、シリカ5～100重量部、シリカ重量に対して2～20重量%のシランカップリング剤およびシリカ重量に対して2～20重量%のpHが2以上6.5未満の酸性水溶液を配合して混練りすることを特徴とするゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シランカップリング剤を用いてシリカを配合したゴム組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、加工性、転がり摩擦抵抗特性（燃費特性）、ウェットスキッド性能および耐摩耗性にとくに優れたゴム組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来より、ゴム用補強充填剤としては、カーボンブラックが使用されている。これは、カーボンブラックが他の充填剤に比べ、高い補強性と優れた耐摩耗性を有するためであるが、近年、自動車に対する安全性および低燃費性への要求にともなって、タイヤ用ゴム材料においてウェットスキッド特性、燃費特性、耐摩耗性の同時改良が望まれるようになってきている。カーボンブラックによりタイヤ用ゴム材料の低発熱化を狙う場合、カーボンブラックの少量充填、あるいは大粒径カーボンブラックの使用が考えられるが、いずれの方法においても、低発熱化は補強性および耐摩耗性とは二律背反の関係にあることはよく知られている。

【0003】従来から、このような問題を解決する方法としては、低発熱化充填剤としてシリカを使用する方法などが知られている。

【0004】しかしながら、シリカは、その表面官能基であるシラノール基の水素結合により粒子同士が凝集する傾向にあり、ゴム中へのシリカ粒子の分散が不充分となるためにゴム組成物のムーニー粘度が高くなり、押し出しなどの加工性に劣るなどの問題を生じる。

【0005】これらの問題を解決するために、シランカップリング剤を用いる方法も検討されている。しかし、シランカップリング剤を用いることによってもゴム組成物の破壊特性、作業性および加工性を高水準なものとするにはなお不充分である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記諸問題を改善すべく鋭意検討した結果、水または酸性水溶液をシランカップリング剤とともに配合して製造したゴム

組成物は、シリカの分散が良好であるだけでなく、生産性、耐摩耗性、燃費特性、ウェットスキッド特性に優れたことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、溶液重合により得られたゴム成分100重量部に対し、シリカ5～100重量部、シリカ重量に対して2～20重量%のシランカップリング剤およびシリカ重量に対して2～20重量%の水を配合して混練りすることを特徴とするゴム組成物の製造方法（請求項1）および溶液重合により得られたゴム成分100重量部に対し、シリカ5～100重量部、シリカ重量に対して2～20重量%のシランカップリング剤およびシリカ重量に対して2～20重量%のpHが2以上6.5未満の酸性水溶液を配合して混練りすることを特徴とするゴム組成物の製造方法（請求項2）に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物の製造方法では、溶液重合により得られた溶液重合ポリマーからなるゴム成分に、シリカ、シランカップリング剤およびシリカとシランカップリング剤との反応を促進させるために、水もしくは酸性水溶液が配合されて混練りされる。

【0009】前記ゴム成分としては、当業者に周知の溶液重合法により製造されるゴム工業で一般に使用されている種々の溶液重合ポリマーを単独で、またはブレンドして使用することができる。ゴム工業では、一般に乳化重合ポリマーなども使用されるが、とくに溶液重合ポリマーを用いるのは、ポリマー中の残渣などの影響が少ないため、本発明の効果を顕著に得ることができるためである。

【0010】前記溶液重合ポリマーとしては、たとえば、溶液重合により得られたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、合成イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）などがあげられる。

【0011】前記シリカとしては、とくに制限はないが、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）などがあげられ、湿式法シリカが好ましい。湿式法シリカの好適例としては、デグッサ社製のUltrasil VN3（商品名）、日本シリカ社製のニップシールVN3 AQ（商品名）などがあげられる。

【0012】前記シリカの配合量は、前記ゴム成分100重量部（以下、部という）に対して5～100部である。シリカの配合量が5部未満になると、補強効果が小さくなり、100部をこえると、発熱性が増大し、作業性が低下するため好ましくない。低発熱性と作業性の両面から、シリカの配合量は、10～85部が好ましい。

【0013】前記シランカップリング剤は、従来からシリカ充填剤と併用されている任意のシランカップリング剤とすることができる。具体的には、ビス（3-トリエ

トキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル) テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル) テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-ニトロプロピルトリメトキシシラン、3-ニトロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィドなどがあげられ、カップリング剤添加効果とコストとの両立の点から、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィドなどが好ましい。

【0014】前記シランカップリング剤の配合量は、シリカ重量に対し2~20重量%(以下、%という)である。シランカップリング剤の配合量が2%未満になると、カップリング効果が小さくなり、20%をこえるとコストがあがる割にカップリング効果が小さく好ましくない。カップリング効果と分散効果との両面から、シランカップリング剤の配合量は4~12%が好ましい。

【0015】前記水としては、pH6.5~7.5の水であればよい。

【0016】前記酸性水溶液のpHは2以上6.5未満、好ましくは3~6である。酸性水溶液のpHが2未満になると、作業の安全性に問題が生じるほか、混練り機などが汚染されるおそれがあるため好ましくない。

【0017】前記酸性水溶液としては、酸(無機酸および(または)有機酸)および(または)それらの塩(無機酸塩および(または)有機酸塩)の水溶液があげられる。

【0018】前記無機酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など、有機酸としては、酢酸、シュウ酸、アジピン酸、グリコール酸、安息香酸、サリチル酸など、無機酸塩としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウムなど、有機酸塩としては、クエン酸二アンモニウム、クエン酸一カリウム、クエン酸ナトリウム、フタル酸水素カリウムなどがあげられる。これら

は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】前記酸性水溶液のうちでは、安全性の点から、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウムの水溶液が好ましい。また、組成物の作業性、反応促進効果の点からは、水よりも酸性水溶液を用いることがより好ましい。

【0020】前記水または酸性水溶液の配合量は、シリカ重量に対していずれも2~20%である。水または酸性水溶液の配合量が2%未満になると、シリカとシランカップリング剤との反応促進効果が小さくなり、20%をこえると、組成物の加工性に問題が生じるために好ましくない。分散効果の面から、水または酸性水溶液の配合量はいずれも3~15%が好ましい。

【0021】なお、シリカの含水率は、湿式法シリカの場合、一般に約4~8%と言われており、このうちシリカのシラノール基の吸着作用による吸着水量の変化はゴム配合物の加工性、加硫性、加硫後の物性に影響するとされている。これは吸着水の一部分が混練り中に水蒸気として放出され、シリカとシランカップリング剤の反応を促進するためと考えられる。しかしながら、湿式法シリカに含まれている吸着水の蒸発だけではシリカとシランカップリング剤の反応を効果的に促進するには不充分であること、とくに溶液重合により得られるゴム成分を使用する場合にはこの傾向が強いこと、また、シリカの含水率が湿度などの環境に影響されやすいことから、本発明においては、シリカとシランカップリング剤の反応効率をより高めるために水を配合する。したがって、シリカに含有されている水が多い場合には添加する水または酸性水溶液の量は少なくともよいが、シリカに含有されている水が少ない場合には添加する水または酸性水溶液の量が多い方が好ましい。シリカの含水率が4%の場合には6~20%、好ましくは7~15%、シリカの含水率が8%の場合には2~16%、好ましくは3~11%の水または酸性水溶液を添加するのが好ましい。

【0022】添加する水および酸性水溶液のうちでは、水の方が、簡便、安全、安価の点からすぐれており、酸性水溶液の方が、シランカップリング剤の加水分解を促進し、シリカとの反応を促進する点からすぐれていると考えられる。

【0023】前記水もしくは酸性水溶液の配合のタイミングとしては、該水もしくは酸性水溶液が、シリカとシランカップリング剤との反応に対して十分に触媒効果を示す点から、シリカおよびシランカップリング剤と同時に投入することが好ましい。

【0024】また、前記水もしくは酸性水溶液の配合の仕方として、少量の無機フィラーに担持させてもよい。無機フィラーとしてはシリカ、炭酸カルシウム、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウムなどがあげられる。

【0025】前記のようにして配合された水もしくは酸

性水溶液中の水は、シリカとシランカップリング剤との反応を促進し、シリカの分散を促したのちは、通常、混練り中あるいは加硫中に蒸発する。その結果、得られるゴム組成物に含まれる水分は、通常、未加硫ゴムで1.0~2.0%、加硫ゴムで0.5~1.8%となる。

【0026】本発明の製造方法においては、前記のようにして水もしくは酸性水溶液を配合する以外は、通常のゴム組成物の製造方法と同様であり、配合されたゴム成分、シリカ、シランカップリング剤および水もしくは酸性水溶液からなる混合物を当業者に一般的な方法で混練りするなどしてゴム組成物が製造される。

【0027】混練り方法としては、たとえばバンバリーミキサーなどを用いて加硫剤や加硫促進剤以外の成分を120~180℃で3~5分間混練りし、加硫剤や加硫促進剤を配合してからオープンロールなどを用いてさらに混練りしてグリーンゴム組成物を得る方法などが一般的である。得られたグリーンゴム組成物は、140~170℃で20~50kgf/cm²の圧力でプレス加硫するなどして各種用途に用いられる。

【0028】本発明のゴム組成物の製造方法は、さらに補強効果や耐摩耗性の向上のために窒素吸着比表面積（以下、N₂SAともいう）が30~200m²/g、さらには50~200m²/gで圧縮ジブチルフタレート吸油量（以下、24M4DBP吸油量ともいう）が30~150ml/100gの範囲であるカーボンブラックを含ませたゴム組成物にも適用することができる。N₂SAおよび24M4DBP吸油量が各々の下限値より小さい場合には、分散性改良効果や補強効果が小さくなる傾向が生じ、また上限値をこえる場合には、分散性が低下し、発熱性が増大する傾向が生じる。

【0029】前記カーボンブラックの例としては、HAF、ISAF、SAFなどがあげられるが、とくに限定されるものではない。

【0030】前記カーボンブラックの配合量は、前記ゴム成分100部に対し、80部以下であることが好ましい。前記カーボンブラックの配合量が80部をこえると、発熱性が増大する傾向がある。補強性および低発熱性の面から、前記カーボンブラックの配合量は25~60部が好ましい。

【0031】本発明のゴム組成物の製造方法は、さらにシリカおよびカーボンブラック以外の無機充填剤を含むゴム組成物にも適用することができる。シリカおよびカーボンブラック以外の無機充填剤としては、クレー、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、アルミナなどがあげられる。

【0032】なお、本発明のゴム組成物の製造方法においては、前記ゴム成分、シリカ、シランカップリング剤およびカーボンブラックやその他の無機充填剤以外に、必要に応じて、軟化剤、老化防止剤、加硫剤、加硫促進

剤、加硫促進剤などの通常ゴム工業で使用される配合剤を適宜配合することができる。

【0033】本発明の製造方法により得られたゴム組成物は、シリカとゴム成分との相溶性が高められた結果、タイヤ、ホース、ベルトその他の各種工業用品などの機械的特性および耐摩耗性が要求されるゴム組成物として好適に使用することができる。

【0034】

【実施例】つぎに、本発明の製造方法を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】なお、実施例および比較例で用いたゴム組成物の原料および試験方法を、以下にまとめて示す。

【0036】SL552：日本合成ゴム（株）製のJSR SL552、溶液重合SBR

シリカ1：デグッサ社製のUltrasil VN3、含水率8.3%

シランカップリング剤：デグッサ社製のSi69（化学名：ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド）

純水：pH7の水

酢酸：和光純薬（株）製

リン酸二水素カリウム：和光純薬（株）製

リン酸二水素ナトリウム：和光純薬（株）製

サリチル酸ナトリウム：和光純薬（株）製

酸性水溶液1：酢酸の0.1%水溶液、pH=3.40

酸性水溶液2：リン酸二水素カリウムの8%水溶液、pH=3.68

酸性水溶液3：リン酸二水素ナトリウムの8%水溶液、pH=4.25

酸性水溶液4：サリチル酸ナトリウムの8%水溶液、pH=5.26

老化防止剤 6C：大内新興化学工業（株）製のノクラック6C（化学名：N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン）

加硫促進剤 A：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-NS（化学名：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアジリル・スルフェンアミド）

加硫促進剤 B：大内新興化学工業（株）製のノクセラ-D（化学名：N,N'-ジフェニル・グアニジン）

【0037】（ムーニー粘度（加工性））JIS K6301に準拠して、L型ローターを用い、予熱1分、測定時間4分、温度130℃にて測定し、実施例1~3および比較例2については比較例1、実施例4~7については比較例3のムーニー粘度を100とし、式：

ムーニー粘度指数 = { 比較例1または3のムーニー粘度 / 各配合のムーニー粘度 } × 100

で指数表示した。指数が大きい方が、ムーニー粘度が低く、加工性に優れている。

【0038】（90%加硫時間（生産性））JIS K

6301に準拠して、170℃で測定し、実施例1～3および比較例2については比較例1、実施例4～7については比較例3の90%加硫時間を100とし、式：

生産性指数＝（比較例1または3の90%加硫時間／各配合の90%加硫時間）×100

で指数表示した。指数が大きい方が加硫時間が短い。

【0039】（摩耗試験）ランボーン摩耗試験機にて、温度20℃、スリップ率20%、試験時間5分間の条件で測定し、各配合の容積損失を計算し、実施例1～3および比較例2については比較例1、実施例4～7については比較例3の損失量を100とし、式：

ランボーン摩耗指数＝（比較例1または3の損失量／各配合の損失量）×100

で指数表示した。指数が大きい方が耐摩耗性が優れる。

【0040】（転がり抵抗指数）各配合のtanδを粘弾性スペクトロメーター VES（岩本製作所製）で、温度70℃、初期歪み10%、動歪み2%の条件で測定し、実施例1～3および比較例2については比較例1、実施例4～7については比較例3のtanδを100とし、式：

転がり抵抗指数＝（比較例1または3のtanδ／各配合のtanδ）×100

で指数表示した。指数が大きいほど転がり抵抗特性に優れる。

*【0041】（ウェットスキッド試験）スタンレー社製のポータブルスキッドテスターを用いてASTM E303-83の方法にしたがって測定し、実施例1～3および比較例2については比較例1、実施例4～7については比較例3の測定値を100とし、式：

ウェットスキッド指数＝（各配合の測定値／比較例1または3の測定値）×100

で指数表示した。指数が大きい方がウェットスキッド性能が優れる。

【0042】実施例1～3および比較例1～2

表1に示す原料（硫黄および加硫促進剤A、加硫促進剤Bを除く）を表1に示す組成になるように配合し、パンバリーミキサーで150℃で4分間混練りした。ただし、純水を配合する場合には、シリカおよびシランカップリング剤と同時に投入した。つぎに、50℃で硫黄および加硫促進剤A、加硫促進剤Bを添加してオープンロールで5～10分間混練りし、各種グリーンゴム組成物を調製した。得られたグリーンゴム組成物を用いてムーニー粘度の測定を行ない、さらにこれらのグリーンゴム組成物を170℃で20分間プレス加硫して加硫物を得、のこりの特性の試験を行なった。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

表 1

実施例番号		1	2	3	比較例1	比較例2
組成（部）	SL552	100	100	100	100	100
	シリカ1	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤	4	4	4	4	4
	純水	1	3	5		15
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3
	老化防止剤 6C	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤A	1	1	1	1	1
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験結果	ムーニー粘度指数	99	99	99	100	98
	生産性指数	110	120	130	100	135
	ランボーン摩耗指数	100	102	101	100	99
	転がり抵抗指数	105	113	116	100	117
	ウェットスキッド指数	102	102	101	100	95

【0044】実施例4～7および比較例3

表2に示す原料を表2に示す組成になるように配合し、純水のかわりに酸性水溶液を用いた以外は、実施例1や比較例1と同様の操作を行なってグリーンゴム組成物お※

※およびその加硫物を得、同様に評価した。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

表 2

実施例番号		4	5	6	7	比較例 3
組成 (部)	SL552	100	100	100	100	100
	シリカ1	50	50	50	50	50
	シランカップリング剤	4	4	4	4	4
	酸性水溶液-1	4				
	酸性水溶液-2		4			
	酸性水溶液-3			4		
	酸性水溶液-4				4	
	ステアリン酸	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	3	3	3	3	3
	老化防止剤 6C	1	1	1	1	1
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤A	1	1	1	1	1
	加硫促進剤B	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験 結果	ムーニー粘度指数	110	112	115	100	100
	生薬性指数	125	123	120	120	100
	ランボーン摩耗指数	107	110	108	101	100
	転がり抵抗指数	120	121	120	117	100
	ウェットスキッド指数	102	104	103	101	100

【0046】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、シリカ配合
において、耐摩耗性、ウェットスキッド性能、加工性を*

*低下させずに低燃費性を向上させたシリカとゴムとの相
溶性を高めたゴム組成物を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC081 BB181
DD018 DF028 DG038 DH028
DJ016 EF008 EG008 EJ068
EX077 EX087 FD016 FD207
FD208 GN01